

四川大学

2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：普通化学

科目代码：858#

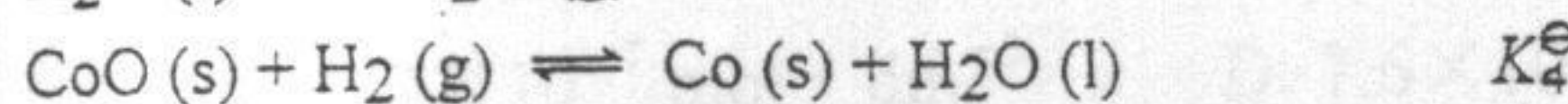
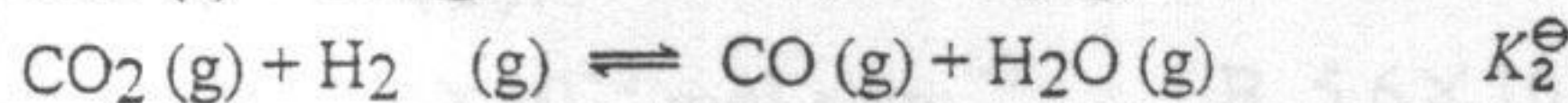
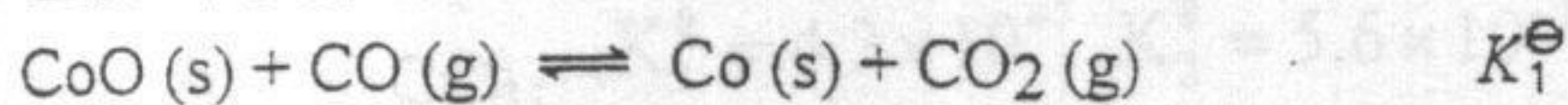
适用专业：材料学

(试题共 6 页)

(答案必须写在答卷纸上, 写在试题上不给分)

一：选择题 (40 分)

1. 已知下列反应的标准平衡常数：



则 K_1^\ominus 、 K_2^\ominus 、 K_3^\ominus 、 K_4^\ominus 之间的关系是..... ()

- A. $K_4^\ominus = K_1^\ominus + K_2^\ominus + K_3^\ominus$ B. $K_4^\ominus = K_1^\ominus - K_2^\ominus - K_3^\ominus$;
C. $K_4^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus / K_3^\ominus$; D. $K_4^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_3^\ominus / K_2^\ominus$.

2. 一定条件下, 一定量的纯铁和碳钢相比, 其熵值是 ()。

- A. $S(\text{纯铁}) > S(\text{碳钢})$ B. $S(\text{纯铁}) < S(\text{碳钢})$
C. $S(\text{纯铁}) = S(\text{碳钢})$ D. 无法判断

3. 系统由始态 A 经不同的途径到达相同的末态 B, 下列说法正确的是 ()

- A. $\Delta U > 0$ B. W 相等 C. Q 相等 D. $Q+W$ 相等

4. 增加反应物的浓度, 化学反应速率加快的原因是 ()

- A. 反应物的活化分子百分率增加
B. 化学反应的速率常数增加
C. 反应的活化能下降
D. 反应物的活化分子的浓度增加

5. 下列反应中, 熵增大的是 ()。

- A. $\text{CO(l)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$ B. $\text{Cl}_2\text{(g)} + 2\text{Na(s)} = 2\text{NaCl(s)}$
C. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4\text{(s)} + 5\text{H}_2\text{O(l)}$
D. $\text{C}_6\text{H}_6\text{(g)} = \text{C}_6\text{H}_6\text{(l)}$

6. 某温度下, 反应 $\text{H}_2\text{(g)} + \text{Br}_2\text{(g)} = 2\text{HBr(g)}$ 的 $K_p^\ominus = 4 \times 10^{-2}$, 则相同温度下,

反应 $\text{HBr(g)} = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2\text{(g)}$ 的 K_p^\ominus 为 ()。

- A. $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$ B. $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$

C. 4×10^{-2}

D. 2×10^{-1}

7. 将 2mol 的 N_2 和 2mol 的 O_2 在室温下于同一容器中混合, 则此时混合气体的压力为 ()。

- A. 其中某一组分气体单独存在时的压力;
- B. 每种气体单独存在时的压力之积;
- C. 每种气体单独存在时的压力之和;
- D. 每种气体单独存在时的压力之差;

8. 反应 $CaO(s) + H_2O(l) = Ca(OH)_2(s)$, 在 298K 标准状态下是自发的, 其逆反应在高温下变为自发进行的反应, 那么可以判定在标准状态 298K 时正反应是 ()

- A. $\Delta_r H_m^\theta > 0$, $\Delta_r S_m^\theta > 0$
- B. $\Delta_r H_m^\theta < 0$, $\Delta_r S_m^\theta < 0$
- C. $\Delta_r H_m^\theta > 0$, $\Delta_r S_m^\theta < 0$
- D. $\Delta_r H_m^\theta < 0$, $\Delta_r S_m^\theta > 0$

9. 下列分子中, 以 sp^3 不等性杂化轨道成键的是 ()

- (A) $BeCl_2$ (B) H_2O (C) BF_3 (D) SiH_4

10. 某反应的 $\Delta_r H_m^\theta < 0$, 当温度升高时, 其平衡常数的数值将 ()。

- A. 增大 B. 不变 C. 减小 D. 无法判断

11. 在可逆反应中, 加入催化剂后将 ()。

- A. 降低正逆反应的活化能。 B. 改变平衡常数。
- C. 改变正、逆反应的速率, 改变的程度不同
- D. 改变自发进行的方向。

12. 下列分子中键有极性, 分子也有极性的是 ()

- A. NH_3 B. SiF_4 C. BF_3 D. CO_2

13. 下列成套量子数中不能描述电子的运动状态的是 ()

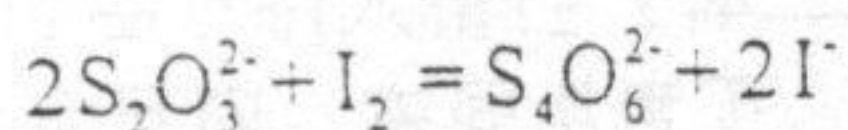
- A. 3, 1, 1, $-1/2$ B. 2, 1, 1, $+1/2$
- C. 3, 3, 0, $-1/2$ D. 4, 3, -3, $-1/2$

14. 某溶液中含有 KCl 、 KBr 和 K_2CrO_4 , 其浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 向该溶液中逐滴加入 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 溶液时, 最先和最后沉淀的是 ()

(已知: $K_{sp}^\theta(AgCl) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{sp}^\theta(AgBr) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{sp}^\theta(Ag_2CrO_4) = 9.0 \times 10^{-12}$)

- A. $AgBr$ 和 Ag_2CrO_4 B. Ag_2CrO_4 和 $AgCl$
- C. $AgBr$ 和 $AgCl$ D. 共沉淀

15. 根据下列反应构成原电池, 测得它的电动势 $E^\ominus = 0.445 \text{ V}$, 已知电对 I_2/I^- 的 E^\ominus 为 0.535 V , 则电对 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的 E^\ominus 为 ()



- A. -0.090 V B. 0.980 V C. 0.090 V D. -0.980 V
16. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $K^\ominus = 0.63$, 反应达到平衡时, 若再通入一定量的 $\text{N}_2(\text{g})$, 则 K^\ominus 、 Q 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系为 ()
- A. $Q = K^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus = 0$ B. $Q > K^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus > 0$
C. $Q < K^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus < 0$ D. $Q < K^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus > 0$
17. $1.0 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{CO}_3$ 溶液用等体积水稀释后, 溶液中 CO_3^{2-} 浓度为 ($\text{H}_2\text{CO}_3: K_1^\ominus = 4.3 \times 10^{-7}, K_2^\ominus = 5.6 \times 10^{-11}$)
- A. $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ B. $5.6 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
C. $4.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D. $7.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
18. 25°C 时, PbI_2 的溶解度为 $1.52 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 它的 K_{sp}^\ominus 为 ()
- A. 2.80×10^{-8} B. 4×10^{-8} C. 2.31×10^{-6} D. 4.71×10^{-6}
19. HF 具有反常高的沸点, 是因为分子间存在 ()。
- A. 色散力 B. 诱导力 C. 取向力 D. 氢键
20. 在 25°C 时, 某氧化还原反应的标准电动势是正值, 下列关于此反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus 的叙述正确的是 ()
- A. $\Delta_r G_m^\ominus > 0, K^\ominus > 1$ B. $\Delta_r G_m^\ominus > 0, K^\ominus < 1$
C. $\Delta_r G_m^\ominus < 0, K^\ominus > 1$ D. $\Delta_r G_m^\ominus < 0, K^\ominus < 1$

二. 填空题: (40 分)

1. 状态函数的变化值只决定于体系的_____而与_____无关。在物理量内能、焓、熵、温度、体积、热和功中, 不是状态函数的是_____和_____。
2. 与环境间没有物质交换, 只有能量交换的体系为_____体系。
3. 同一周期的主族元素, 随着原子序数增加, 原子半径将_____。
4. 一般认为酸雨是人类活动排放的_____和_____在空气或水中转化为_____与_____所致。
5. 一氧化碳 CO 污染绝大多数来自_____, 特别是来自_____的尾气。CO 对人体的危害主要是_____。
6. _____现象称为温室效应。一般认为导致温室效应的气体是_____。
7. 从阿仑尼乌斯公式_____ (指数式) 可以看出: 在相同温度下, 活化能 E_a 越小, 其速率常数 k 值就_____, 反应速率也就越_____; 而对同一反应来说, 温度越高, k 值就越_____, 反应速率也越_____。
8. 对可逆反应: $aA+bB=dD+gG$, 当 $\Delta G=RT\ln\frac{Q}{K}=0$, 反应处于_____状态。若增大反应物 (或减小生成物) 的分压或浓度, ΔG _____ 0 (填 >, < 或 =), 平衡就会向_____移动。若减少反应物 (或增大产物) 的分压或浓度, ΔG _____ 0 (填 >, < 或 =), 平衡就会向_____移动。
9. 已知反应 $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K})$ 为 $284.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 25°C 的标准平衡常数 $K^\ominus = 1.0 \times 10^{-54}$ 。则在 25°C 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为_____, $\Delta_r S_m^\ominus$ 为_____。
10. $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ 置于抽空的容器中, 加热到 597 K , 使之分解, 反应 $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$ 达到平衡时系统的压力为 100 kPa , 则 $K^\ominus =$ _____。
11. 对于 $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{SO}_3(g)$ 的反应, 若经 4 秒钟后, $\text{SO}_2(g)$ 浓度减了 $0.8\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 则反应速度率 $v(\text{SO}_2(g))$ _____ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 。
12. $\text{Zn}(s) + 2\text{HCl}(aq) = 2\text{ZnCl}_2(aq) + \text{H}_2(g)$, 在常温、常压下, 此反应的焓变熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ _____, 吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ _____ (填 > 0 或 < 0 或 = 0)。
13. 对于反应: $\frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus = -46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
气体混合物处于平衡时, N_2 生成 NH_3 的转化率将会发生什么变化?
(1) 压缩混合气体_____;

- (2) 升温_____;
- (3) 引入 H_2 _____;
- (4) 恒温、恒压下引入惰性气体_____;
- (5) 恒温、恒容下引入惰性气体_____;
14. 对某一给定反应, 在同温度下, 若采用催化剂后, 其活化能降低为原来未采用催化剂时活化能的 $1/2$, 则反应速率常数 $k_{(催)}$ 将增大为原来的_____倍 (用数学式表示)。
15. BF_3 分子的空间构型为_____, 中心原子的杂化轨道类型为_____;
 PCl_3 分子的空间构型为_____, 中心原子的杂化轨道类型为_____。
16. $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ 的名称为_____, 中心离子是_____, 配位体是_____, 中心离子的配位数是_____, 中心离子与配位体以_____键相结合, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ 与 Cl^- 间以_____键相结合。

三. 简答题: (20 分)

- 描述原子中电子运动状态的四个量子数的物理意义是什么? 四个量子数的取值关系及可能的取值是什么?
- 简述分子间力的类型和各自存在于哪些类型的分子中。

四. 是非题, 对的在题末括号内填“+”、错的填“—”。(10 分)

- 标准平衡常数就是化学反应在标准条件下达到平衡时的反应商。()
- 对反应 $FeO(s) + C(s) = CO(g) + Fe(s)$, 由于化学方程式两边物质的化学计量系数之和相等, 故改变总压力对平衡无影响。()
- 若反应的 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 则该反应为自发反应。()
- 任何单质或化合物, 298.15K 时的标准熵均大于零。()
- 对于熵增的化学反应, 不论焓变的符号如何, 只要温度足够高, 可使反应自发进行。()

五、计算题 (40 分)

1. 在 298K 时, 反应 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的平衡常数 K^\ominus 为 0.07. 求:

(1) 平衡时气体混合物的总压力;

(2) 当 NH_3 的最初分压为 $0.25p^\ominus$ 时(最初只有 NH_3), H_2S 的平衡分压是多少?

2. 用于制备半导体硅的反应: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{Si}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$, 有关热力学数据如下表。试通过计算:

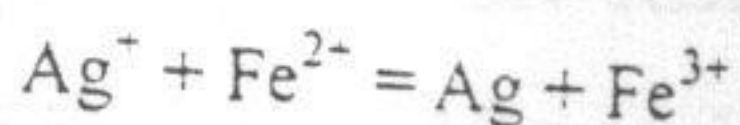
- (1) 判断此反应在 298.15 K 和标准条件下能否自发进行;
- (2) 估计在标准条件下自发进行的最低温度。

	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{Si}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-859.4	0	0	-110.5
$S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	41.84	5.74	18.83	197.56

3. 25℃ 时, 在 1.0 dm^3 含有 BaSO_4 固体的饱和水溶液中, 若同时存在 0.10 mol 的 BaCO_3 固体, 试通过计算说明应加入多少克 Na_2SO_4 固体可使 BaCO_3 转化为 BaSO_4 沉淀。

[已知 25℃ 时 $K_s^\ominus(\text{BaSO}_4) = 1.07 \times 10^{-10}$, $K_s^\ominus(\text{BaCO}_3) = 2.58 \times 10^{-9}$, Na_2SO_4 的相对分子质量为 142]

4. 计算下列反应



(1) 在 298.15K 时的标准平衡常数 K^\ominus ;

(2) 若反应开始时, $[\text{Ag}^+] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求到达平衡时 $[\text{Fe}^{3+}] = ?$

已知: $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$ $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$